

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-148910

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
G 0 1 N 27/26	3 8 1	G 0 1 N 27/26	3 8 1 A
	3 9 1		3 9 1 Z
F 0 1 N 3/20		F 0 1 N 3/20	C
G 0 1 N 27/416		G 0 1 N 27/46	3 3 1
27/409		27/58	B
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)			

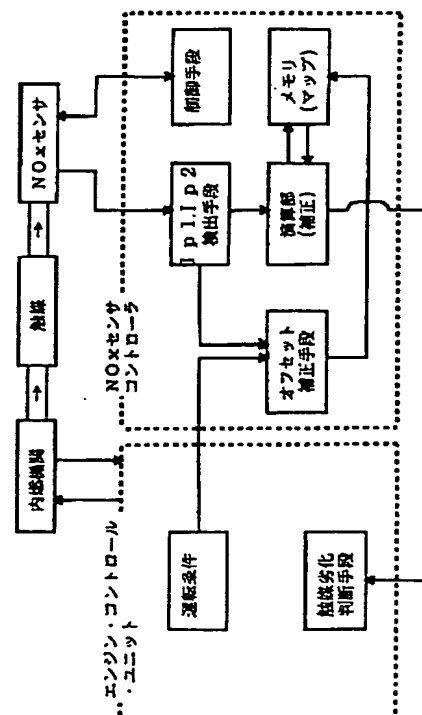
(21) 出願番号	特願平10-255626	(71) 出願人	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(22) 出願日	平成10年(1998) 9月9日	(72) 発明者	石田 昇 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-264972	(72) 発明者	佐藤 美邦 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
(32) 優先日	平9(1997) 9月11日	(72) 発明者	大島 崇文 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 加藤 朝道

(54) 【発明の名称】 排出ガス濃度検出方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】長期間に渡って精度の高いガス濃度測定を行うことが可能な、ガスセンサを用いた排出ガス濃度検出方法及びその装置の提供。

【解決手段】ガス中の所定成分の濃度を検出するガスセンサを用いた排出ガス濃度検出方法であって、ガスセンサに大気ガスを供給して、大気雰囲気中に曝されたガスセンサの検出出力に基づいて、所定成分の濃度がゼロであることを示すガスセンサの検出出力のゼロ点を校正し、以降、校正された検出出力に基づいて、所定成分の濃度を検出する。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】内燃機関から排出されるガス中の所定成分の濃度を検出するガスセンサを用いた排出ガス濃度検出方法であって、

大気雰囲気中の前記ガスセンサの検出出力に基づいて、前記所定成分の濃度がゼロであることを示す該ガスセンサの検出出力のゼロ点を校正し、前記校正された検出出力に基づいて前記所定成分の濃度を検出することを特徴とするガスセンサを用いた排出ガス濃度検出方法。

【請求項2】内燃機関から排出されるガス中の所定成分の濃度を検出するガスセンサを用いた排出ガス濃度検出方法であって、

前記内燃機関への燃料供給をカットして、前記ガスセンサに導入されるガス中の前記所定成分の濃度を実質的にゼロ又は大気と実質的に同一のレベルとした際の該ガスセンサの検出出力に基づいて、前記所定成分の濃度がゼロであることを示す該ガスセンサの検出出力のゼロ点を校正し、前記校正された検出出力に基づいて前記所定成分の濃度を検出することを特徴とする排出ガス濃度検出方法。

【請求項3】内燃機関から排出されるガス中の所定成分の濃度を検出するガスセンサを用いた排出ガス濃度検出方法であって、

前記内燃機関の空燃比をリッチとして前記所定成分を還元することにより、該所定成分の濃度を実質的にゼロ又は大気と実質的に同一のレベルとした際の該ガスセンサの検出出力に基づいて、前記所定成分の濃度がゼロであることを示す該ガスセンサの検出出力のゼロ点を校正し、前記校正された検出出力に基づいて前記所定成分の濃度を検出することを特徴とする排出ガス濃度検出方法。

【請求項4】前記ガスセンサがNO_xセンサであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一記載の排出ガス濃度検出方法。

【請求項5】前記NO_xセンサは、第1及び第2空隙部、第1及び第2拡散抵抗部、第1及び第2酸素イオンポンプセルを備え、

前記第1拡散抵抗部を介して前記ガスが前記第1空隙部に拡散し、前記第1酸素イオンポンプセルが前記第1拡散抵抗部を介して前記第1空隙部に拡散したガス中の酸素濃度が所定濃度となるように該第1空隙部から酸素を汲み出し、酸素濃度が前記所定濃度とされたガスが前記第1空隙部から前記第2拡散抵抗部を介して前記第2空隙部へ拡散し、前記第2空隙部でNO_xを分解し、前記第2酸素イオンポンプセルにより解離した酸素イオンを汲み出して該第2酸素イオンポンプセルに流れる電流よりNO_x濃度を検出するものであることを特徴とする請求項4記載の排出ガス濃度検出方法。

【請求項6】NO_x吸蔵型触媒の下流に前記NO_xセンサが取り付けられ、前記NO_x吸蔵型触媒に吸蔵された

2

NO_xを浄化するために一時的に空燃比をリッチにした際の前記NO_xセンサの検出出力に基づいて前記ゼロ点の校正を行うことを特徴とする請求項4又は5記載の排出ガス濃度検出方法。

【請求項7】内燃機関から排出されるガス中の所定成分の濃度を検出するガスセンサを用いた排出ガス濃度検出方法であって、

前記所定成分の濃度が推定可能あるいは既知となる条件で内燃機関を運転し、該運転条件下における前記ガスセンサの検出出力に基づいて該ガスセンサの検出出力の校正を行い、前記校正された検出出力に基づいて前記所定成分の濃度を検出することを特徴とする排出ガス濃度検出方法。

【請求項8】内燃機関から排出されるガス中の所定成分の濃度を検出するガスセンサと、前記所定成分の濃度を推定可能あるいは既知となる前記内燃機関の運転条件を設定する運転条件設定手段と、前記運転条件設定手段により設定された前記運転条件下における前記ガスセンサの検出出力に基づいて該ガスセンサの検出出力の校正を行う校正手段と、を備えたことを特徴とする排出ガス濃度検出装置。

【請求項9】内燃機関の排気管内に配置されたNO_x吸蔵型触媒と、前記排気管において前記NO_x吸蔵型触媒の下流に取り付けられ排出ガス中のNO_x濃度を検出するNO_xセンサと、前記NO_x吸蔵型触媒に吸蔵されたNO_xを浄化するために一時的に空燃比をリッチ雰囲気とする運転条件設定手段と、リッチ雰囲気とした前後の前記NO_xセンサの検出出力の変化に基づいて前記NO_x吸蔵型触媒の劣化状態を検知する手段と、を備えたことを特徴とする排出ガス濃度検出装置。

【請求項10】内燃機関の排気管内に配置されたNO_x選択還元型触媒と、前記排気管において前記NO_x選択還元型触媒の下流に取り付けられ排出ガス中のNO_x濃度を検出するNO_xセンサと、前記内燃機関の排出ガス中にHCを添加する手段と、HCを添加した前後の前記NO_xセンサの検出出力の変化に基づいて前記NO_x選択還元型触媒の劣化状態を検知する手段と、を備えたことを特徴とする排出ガス濃度検出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】内燃機関から排出されるガスに含まれる有害ガス成分の濃度を測定する排出ガス濃度検出方法及びその装置に関し、特にNO_xガスセンサの出力のゼロ点を校正する方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】排出ガス規制の強化に伴って排出ガス中の有害ガス成分であるCO、HC、NO_xの濃度を直接測定可能なセンサが強く求められている。そこで、酸化物半導体タイプ、あるいはZrO₂等の酸素イオン導電体を用いた限界電流タイプのガスセンサの開発が進めら

(3)

3

れている。酸化物半導体タイプ的气体センサは、酸化物半導体の電気抵抗の変化が該酸化物半導体への所定ガス成分の吸着量に比例することを利用したセンサである。一方、限界電流タイプ的气体センサ（ NO_x センサ）として、例えば、酸素イオン導電体上に NO_x 解離触媒能を有する電極を配置して酸素イオンポンプセルを構成し、前記酸素イオンポンプセルが面する空間に酸素濃度が制御されたガスを拡散させ、該空間において NO_x を分解し、解離した酸素イオンを前記酸素イオンポンプセルを用いて汲み出し、前記酸素イオンポンプセルに流れる電流より NO_x ガス濃度を求めるセンサが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、酸化物半導体タイプ的气体センサはその再現性に問題がある。一方、限界電流タイプのセンサにおいては、再現性や繰り返し精度に問題はないものの、原理的に検出する電流（前記酸素イオンポンプセルに流れる電流）が数マイクロアンペア程度と非常に小さいという問題がある。また、前記電極表面上の触媒作用により有害ガス成分（例えば、 NO_x ）の分解を制御あるいは抑制しているため、長期間の使用により触媒活性が変化しゼロ点（所定成分の濃度が実質的にゼロであることを示すガスセンサの検出出力）がシフトするという問題を抱えている。このため、いずれのタイプ的气体センサも、内燃機関、特に車両の排ガス系に取り付けられるセンサのように使用環境が大きく変化し、長期に渡って使用されるセンサとして用いられるには至っていない。

【0004】上記事情を鑑みて、本発明の目的は、長期間に渡って精度の高いガス濃度測定を行うことができるガスセンサを用いた排出ガス濃度検出方法及びその装置、特に NO_x ガスセンサの検出出力のゼロ点を校正する方法及びその装置を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の第1の手段は、大気雰囲気中のガスセンサの検出出力に基づいて、所定成分の濃度がゼロであることを示す該ガスセンサの検出出力のゼロ点を校正する手段ないし工程と、前記校正された検出出力に基づいて前記所定成分の濃度を検出する手段ないし工程と、を有することを特徴としている。本発明の第2の手段は、内燃機関への燃料供給をカットする手段ないし工程と、該カットによりガスセンサに導入されるガス中の所定成分の濃度を実質的にゼロ又は大気と実質的に同一のレベルとした際の該ガスセンサの検出出力に基づいて、前記所定成分の濃度がゼロであることを示す該ガスセンサの検出出力のゼロ点を校正する手段ないし工程と、前記校正された検出出力に基づいて前記所定成分の濃度を検出する手段ないし工程と、を有することを特徴としている。

【0006】第3の手段は、内燃機関の空燃比をリッチ

4

として排出ガス中の所定成分を還元する手段ないし工程と、この還元により前記所定成分の濃度を実質的にゼロ又は大気と実質的に同一のレベルとした際の該ガスセンサの検出出力に基づいて、前記所定成分の濃度がゼロであることを示す該ガスセンサの検出出力のゼロ点を校正する手段ないし工程と、前記校正された検出出力に基づいて前記所定成分の濃度を検出する手段ないし工程と、を有することを特徴としている。第4の手段は、内燃機関から排出されるガス中の所定成分の濃度が推定可能あるいは既知となる条件下で内燃機関を運転する手段ないし工程と、該運転条件下におけるガスセンサの検出出力に基づいて該ガスセンサの検出出力の校正を行う手段ないし工程と、前記校正された検出出力に基づいて前記所定成分の濃度を検出する手段ないし工程と、有することを特徴としている。

【0007】第5の手段は、内燃機関から排出されるガス中の所定成分の濃度を検出するガスセンサと、前記所定成分の濃度が推定可能あるいは既知となる前記内燃機関の運転条件を設定する運転条件設定手段と、前記運転条件設定手段により設定された前記運転条件下における前記ガスセンサの検出出力に基づいて該ガスセンサの検出出力の校正を行う校正手段とを備えたことを特徴としている。第6の手段は、内燃機関の排気管内に配置された NO_x 吸蔵型触媒と、前記排気管において前記 NO_x 吸蔵型触媒の下流に取り付けられ排出ガス中の NO_x 濃度を検出する NO_x センサと、前記 NO_x 吸蔵型触媒に吸蔵された NO_x を浄化するために一時的に空燃比をリッチ雰囲気とする運転条件設定手段と、リッチ雰囲気とした前後の前記 NO_x センサの検出出力の変化に基づいて前記 NO_x 吸蔵型触媒の劣化状態を検知する手段とを備えたことを特徴としている。

【0008】第7の手段は、内燃機関の排気管内に配置された NO_x 選択還元型触媒と、前記排気管において前記 NO_x 選択還元型触媒の下流に取り付けられ排出ガス中の NO_x 濃度を検出する NO_x センサと、前記内燃機関の排出ガス中にHCを添加する手段と、HCを添加した前後の前記 NO_x センサの検出出力の変化に基づいて前記 NO_x 選択還元型触媒の劣化状態を検知する手段とを備えたことを特徴としている。

【0009】本発明に基づくガスセンサの検出出力の校正方法は、内燃機関の運転条件の中でも、有害排出ガス成分の濃度が推定できる条件下のガスセンサの検出出力に基づいて、ガスセンサの校正（キャリブレーション）を行うことを特徴としている。一般に電子制御式の燃料供給装置を有する車両の内燃機関においては、例えば、減速時など出力が不要となる際には燃料供給をカットするため、排出ガス中の NO_x 、HC、CO等の有害ガス成分の濃度は大気とほぼ同じレベルになる。一方、通常の運転条件下では内燃機関から排出される有害ガス成分の濃度は、大気中のレベルと比較すると大幅に高い。従

(4)

5

って、燃料カットが働く際にガスセンサの校正を行うことにより、長期間使用後も有害排出ガス成分の濃度が正確に検出できることとなる。また、前述のように、ガスセンサの長期使用により変化するのは検出出力のゼロ点（オフセット）であるため、このゼロ点を補正すればよい。すなわち、燃料カットが働いた際の検出出力を例えば NO_x 濃度ゼロを示すレベルとすればよい。

【0010】また、ガスセンサの検出出力のオフセット値（被検出成分の濃度がゼロの場合の検出出力、ゼロ点の検出出力）に酸素濃度依存性がある場合（酸素濃度によってオフセット値が変化する場合）には、被検出成分の濃度と酸素濃度が既知である前記燃料カットの際の検出出力値に基づいてすべての（各酸素濃度に対する）オフセットを補正すればよい。例えば、メモリに格納された所定酸素濃度に対応するオフセットの初期値（OF1）と、前記燃料カットの際の前記所定酸素濃度に対応する検出出力値（OF2）の差、“OF1-OF2”をメモリに格納されている各々の酸素濃度に対応するオフセット値OF[O₂]から引き、その値を新たなオフセット値OF[O₂]としてメモリに格納すれば良い。また、酸素濃度を測定可能なセンサでは、燃料カット時には大気中とほとんど同じ酸素濃度、すなわち酸素濃度20.9%のガスがセンサに供給されるため、感度（ゲイン）の校正が可能である。例えば、後述の NO_x センサに本発明の検出方法を適用することにより、第1酸素ポンプ電流の感度の校正ができ、耐久使用後も正確な酸素濃度の測定ができる。

【0011】また、ガスセンサが NO_x センサであり、この NO_x センサを NO_x 吸蔵触媒の下流に設置する場合には、吸蔵された NO_x を還元するためにリッチ雰囲気のスパイクを入れる。このタイミングでは NO_x の排出量はほとんどないため、上記と同様にゼロ点の校正が可能である。さらに、この場合、リッチ雰囲気のスパイクを入れた前後で NO_x センサの検出出力を比較すれば、オフセットの変化を考慮する必要なく触媒の劣化（ NO_x 吸蔵量の低下）が検出可能である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。本発明が好ましく適用されるガスセンサは、内燃機関の排気ガス中の有害成分、例えば可燃性のCO、HC、 NO_x 成分の濃度を検出可能なガスセンサである。COセンサとして、例えば、 In_2O_3 等の酸化物半導体素子を用いたガスセンサが適用される。また、HCセンサとして、いずれも被検ガス中に曝された酸素ポンプ素子と酸素濃度電池素子を備え、該酸素濃度電池素子に発生する起電力が所定値以下に到達したときの該酸素ポンプ素子に流れる電流値から可燃ガス成分濃度を求めるガスセンサが適用される。また、酸素ポンプセルと、酸素センサセルと、酸化物半導体からなる可燃ガス成分濃度検知部を備えたガスセンサが適用される。ま

6

た、 NO_x センサとして2組の拡散抵抗部、酸素イオンポンプセル及び空隙をそれぞれ備えた NO_x センサが適用される。この NO_x センサの測定原理は下記の通りである。

【0013】(1)排出ガスが拡散抵抗を有する第1拡散抵抗部を通して第1空隙部に流入する。(2)第1酸素イオンポンプセルにより、第1空隙部の酸素をすべての NO_x が分解しない程度に汲み出す（酸素分圧検知電極から出力される信号により第1空隙部の酸素分圧を制御する）。(3)第2拡散抵抗部を通して第1空隙部のガス（酸素濃度が制御されたガス）が第2空隙部に流入する。(4)第2空隙部の NO_x は、第2酸素イオンポンプセルにより更に酸素を汲み出すことにより、 N_2 ガスと O_2 ガスとに分解される。(5)このとき、第2酸素イオンポンプセルに流れる第2酸素ポンプ電流 I_{p2} と NO_x ガス濃度の間には直線関係があるため、 I_{p2} を検出することにより NO_x ガス濃度を検出可能である。(6)また、第1酸素イオンポンプセルが第1空隙部の酸素を汲み出す際に第1酸素イオンポンプセルに流れる第1酸素ポンプ電流 I_{p1} から、排出ガス中の酸素濃度が測定可能であり、この酸素濃度の測定値を用いて第1空隙部での NO_x 分解率を求め、さらには NO_x ガス濃度を補正することもできる。

【0014】次に、ガソリンエンジン又はディーゼルエンジンの排気ガス浄化システムにおける前記 NO_x センサの好ましい使用方法を説明する。図7(a)を参照して、ガソリンエンジン（特にリーンバーンエンジン）の排気ガス浄化システムにおいては、ガソリンエンジンから下流側に向かって、排気管に酸素センサ①、 NO_x 吸蔵型三元触媒、酸素センサ②（酸素センサを兼用する上記詳説した NO_x センサ）が順に取り付けられている。酸素センサ①はエンジン空燃比制御のためのセンサであり、その検出出力に基づいてエンジンに供給する燃料、空気などが制御される。一方、 NO_x 吸蔵型三元触媒の下流に配置された酸素センサ兼用の NO_x センサは、 NO_x 濃度を検出して、三元触媒の作動状態及びその劣化判別を行うためのセンサであり、例えば、その検出出力に基づいて三元触媒が最適作動するようにエンジンなどが制御される。この NO_x 吸蔵型三元触媒は、三元触媒に NO_x 吸蔵効果を付与したものであり、空気過剰率 $\lambda = 1$ （ストイキ点）では通常の三元触媒として作動し、リーン状態では NO_x を一時的に蓄え、定期的にリッチスパイクを入れることにより一時的に蓄えた NO_x が浄化される。一般的に、 NO_x 吸蔵型三元触媒の材質は、Ptに NO_x 吸蔵効果を有するBa等が添加されたものである。

【0015】また、 NO_x 吸蔵型触媒の下流に配置された前記 NO_x センサを用いて NO_x 吸蔵型触媒の劣化の度合いを検出することができる。すなわち、 NO_x 吸蔵型触媒に吸蔵された NO_x を還元するためにリッチ雰囲気

(5)

7

気のスパイク（好ましくは、およそ3秒間、空燃比14～14.5）を入れる際に、このスパイク前後でNO_xセンサの検出出力が変化する。劣化していない場合には、スパイク後リーン状態に戻った際のNO_xセンサの出力がスパイク前より低下する。これに対して、劣化している場合には、スパイク後リーン状態に戻った際にNO_xが浄化されず、NO_xセンサの出力は高いままである。よって、リッチスパイク前後のNO_xセンサの出力の変化から触媒の劣化が判断できる。また、前記スパイクを入れた際にはNO_xがほとんど発生しないため、NO_xセンサのゼロ点の校正も可能となる。

【0016】図7（b）を参照して、ディーゼルエンジンの排気ガス浄化システムにおいては、ディーゼルエンジンから下流側に向かって、排気管にHC源としての軽油を排気ガス中に噴射するための軽油噴射弁、HCセンサ（不図示）、NO_x選択還元触媒、上記詳説したNO_xセンサが順に取り付けられている。NO_x選択還元触媒は軽油噴射により添加されたHCを還元剤としてNO_xを窒素とCO₂、H₂Oとに分解することによりこれを浄化する作用をなす。HCセンサは、NO_x選択還元触媒の上流側に配置され、排気ガス中に噴射すべき軽油の量をフィードバック制御するために、軽油噴射後の排気ガス中のHC濃度をモニタする機能を果たすものである。さらに、HC添加前後のNO_xセンサの出力変化よりNO_x選択還元触媒の劣化が検知可能である。すなわち、NO_x浄化能を有する触媒によれば、HCを添加することにより該触媒下流のNO_x濃度が低下し、NO_xセンサ出力が減少するのに対して、浄化能が劣化した触媒によれば、HCを添加してもNO_x濃度が低下しないため、NO_xセンサの出力が低下しない。

【0017】図8は、本発明の一実施形態に係るNO_xセンサを用いた排出ガス濃度検出システムの制御構成を説明するための図である。図8を参照して、前記検出システムは、内燃機関と、排気系に設置された触媒と、触媒の下流に設置されたNO_xセンサと、エンジン・コントロール・ユニット（ECU）と、NO_xセンサコントローラから構成される。エンジン・コントロール・ユニットは、内燃機関の運転条件（空燃比など）を設定し、触媒の劣化を判断する。NO_xセンサコントローラは、NO_xセンサを制御する手段と、NO_xセンサに流れる第1、第2酸素ポンプ電流I_{p1}、I_{p2}を検出し出力する手段と、酸素濃度とI_{p2}オフセット値の関係を示すマップを格納するメモリと、酸素濃度（例えばI_{p1}）に応じてI_{p2}のオフセットを前記メモリから読み出し、これと前記検出手段の出力に基づいて所定の演算を実行し、演算結果をメモリに出力する演算部と、エンジン・コントロール・ユニットから運転条件を示す信号が入力され、I_{p1}、I_{p2}検出手段の出力信号が入力され、メモリにオフセット補正信号を出力して、演算部からメモリに出力された信号に基づいてメモリに新たな

8

オフセット値を格納させるオフセット補正手段と、から構成される。

【0018】このシステムの動作を説明する。NO_xセンサコントローラの検出手段はNO_xセンサの第2酸素ポンプ電流I_{p2}を検出し演算部に出力し、演算部はこれをメモリに出力している。ここで、エンジン・コントロール・ユニットが排出ガス中のNO_x濃度を実質的にゼロ又は大気と実質的に同一のレベルとする運転条件を設定する。一例としてこの運転条件を燃料カット時、すなわちNO_x濃度がゼロ、酸素濃度が20.9%とする。オフセット補正手段にエンジン・コントロール・ユニットから出力される前記条件を示す信号とI_{p1}、I_{p2}検出手段から出力される該条件に対応したI_{p1}、I_{p2}信号が入力されると、オフセット補正手段はメモリに所定のオフセット補正信号を出力し、メモリに前記条件の際に検出されたI_{p2}を酸素濃度20.9%と関連づけて格納させる。この格納された値が、酸素濃度20.9%に対応するNO_xセンサ検出出力の校正された新たなオフセット値となる。また、演算部は、メモリに格納されている各酸素濃度にそれぞれ対応する各オフセット値を読み出し、読み出した各値と、前記条件におけるI_{p2}と、メモリに格納されていた酸素濃度20.9%に対応するオフセット値に基づいて、所定の演算を行う。この演算結果に基づいて各酸素濃度に対応する各オフセット値が校正され、メモリに格納される。このようなガスセンサの検出出力の校正は、内燃機関運転中に周期的に行うことが好ましい。アイドリング時に行うことも可能である。

【0019】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の一実施例を説明する。ガスセンサとして、図1に示す構造のNO_xセンサを用いた。図1のNO_xセンサは、固体電解質層5-1を挟んで設けられた一対の電極6a、6bを備えた第1酸素イオンポンプセル6、固体電解質層5-2を挟んで設けられた一対の酸素分圧検知電極7a、7bを備えた酸素濃度測定セル7、固体電解質層5-3、固体電解質層5-4表面に設けられた一対の電極8a、8bを備えた第2酸素イオンポンプセル8の順に積層されて成る。固体電解質層5-1、5-2、5-3、5-4の層間には絶縁層11-1、11-2、11-3がそれぞれ形成されている。第1酸素イオンポンプセル6と酸素濃度測定セル7の層間には、図中左右側の絶縁層11-1及び上下側の固体電解質層5-1、5-2によって第1測定室（空隙部）2が画成され、同様に絶縁層11-3及び固体電解質層5-3、5-4により第2酸素イオンポンプセル8の上部に第2測定室（空隙部）4が画成されている。さらに、第1測定室2の一方でセンサ短手方向両側（図1中正面及び背面）には拡散抵抗を有する第1拡散孔（拡散抵抗部）1がそれぞれ設けられ、第1測定室2の他方には第2拡散孔（拡散抵抗部）3の開口が

9

第1拡散孔1と離間して設けられている。第2拡散孔3は、酸素濃度測定セル7及び固体電解質層5-3を貫通して第1、第2測定室2、4を拡散抵抗を持って連通する。

【0020】このセンサでは、第2酸素イオンポンプセル8を構成する固体電解質5-4の同一面上に、多孔質金属(Pt、Rh合金など)の電極8a、8bが共に形成されている。電極8a、8bは、絶縁層11-3によって互いに隔離されているが、固体電解質層5-4を介して酸素イオンが伝導し、これによる第2酸素ポンプ電流 I_{p2} が流れる。電極8bは固体電解質層5-4、絶縁層11-3、及びリード部8dによって、センサ外気との直接的な接触が防止されていると共に、拡散抵抗を有する多孔質のリード部8dを介して第2酸素イオンポンプセル8により汲み出された酸素を外部に導出できる。更に、電極8a、8bには、それぞれリード部

(線)8c(図2参照)、8dが電気的に接続され、第2測定室4の外側電極8bに電気的に接続するリード部8dは多孔質とされ、酸素イオンを拡散することができる。従って、第2酸素イオンポンプセル8により、NOxガスより分解され電極8aから8bに汲み出された酸素はリード部8dを介して放出される。図2は、図1中の矢視A線で示す平面断面図に相当する。図2を参照して、リード部8dが外気(大気又は被測定ガス雰囲気)に接触し、外気と電極8bとを拡散抵抗を介して連通していることが分かる。

【0021】図1に示したNOxセンサの測定原理は、実施の形態の欄で上述した通りであって、NOxセンサの各電極にリード部を介してコントローラの端子が電気的に接続されて、第1拡散孔1を介して第1測定室2に導入された排出ガス中の酸素濃度に応じた起電力が酸素濃度測定セル7の一对の電極7a、7b間に発生し、この起電力による電圧が一定となるように第1酸素イオンポンプセル6に印加される電圧が制御される(コントローラによる制御はマイクロコンピュータを用いたデジタル制御でもよく、アナログ制御でもよい)。そして、第1酸素イオンポンプセル6によって第1測定室2から余剰の酸素が汲み出され一定の酸素濃度に制御された被測定ガスが第2拡散孔3を介して第2測定室4に拡散し、第2酸素イオンポンプセル8の一对の電極8a、8bに電圧が印加されて残存する酸素が更に汲み出されると共に、このPt合金製(又はRh合金製など)の電極の触媒作用により、NOxが N_2 と O_2 に分解され、この O_2 がイオンとなって第2酸素イオンポンプセル8の固体電解質層5-4を伝導することにより、第2測定室4内外に設けられた第2酸素イオンポンプセル8の一对の電極8a、8b間に分解されたNOxガス量に応じた第2酸素ポンプ電流 I_{p2} が流れる。この I_{p2} を測定することにより、NOxガス濃度が測定できる。

【0022】このNOxセンサによれば、第2測定室4

(6)

10

内の第2酸素イオンポンプセル8の電極8aと反対極となる電極8bが、素子内部(積層した固体電解質間)に設置されたことにより、固体電解質層5-4、絶縁層11-3が電極8bの保護手段となり、且つリード部8dが拡散抵抗手段となって、被測定ガス(排ガス)の雰囲気から電極8bが遮断されて直接外気に接触することがなくされ、且つ電極8b周辺において汲み出された酸素がプールされることとなり、電極8b周囲(近傍)の酸素濃度が安定化され、第2酸素イオンポンプセル8の一对の電極8a、8b間に発生する起電力が安定化する。更に、発生する起電力が安定化することにより、第2酸素イオンポンプセル8に印加されるポンプ電圧 V_{p2} の有効ポンプ電圧(V_{p2} 一起電力)が安定化され、NOxガス濃度測定の酸素濃度依存性が減少する。

【0023】〔製造例〕次に、図1に示したNOxセンサの製造例を説明する。図3は、図1に示したNOxセンサのレイアウト図である。図3に示すシート及びペーストはグリーン状態であるが、図1に示したNOxセンサに付した符号と同一符号を付した。図3中左上から左下、そして右上から右下の順にZrO₂グリーンシート及び電極用ペーストなどが積層され、乾燥、焼成されて一体のセンサが作製される。絶縁コート、電極などペースト材料は、所定のZrO₂グリーンシートにスクリーン印刷されることにより、積層形成される。次に、ZrO₂グリーンシートなど各構成部品の製造例を説明する。

【0024】〔ZrO₂シート(5-1層~5-4層)成形〕：ZrO₂粉末を600℃×2時間、大気炉にて仮焼した。仮焼したZrO₂粉末30kg、分散剤150g、有機溶剤10kgを球石60kgとともにトロムメルに入れ、約50時間混合し、分散させ、これに機バインダー4kgを有機溶剤10kgに溶解させたものを添加し、20時間混合して10Pa・s程度の粘度を有するスラリーを得た。このスラリーからドクターブレード法により、厚さ0.4mm程度のZrO₂グリーンシートを作製し、100℃×1時間乾燥した。

【0025】〔印刷用ペースト〕

(1)第1酸素イオンポンプ電極6a、酸素分圧検知電極(酸素基準電極)7b、第2酸素イオンポンプ電極8a、8b用：Pt粉末20g、ZrO₂粉末2.8g、適量の有機溶剤を、らいかい機(或いはポットミル)に入れ、4時間混合し、分散させ、これに有機バインダー2gを有機溶剤20gに溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤5gを添加し、4時間混合して粘度150Pa・s程度のペーストを作製した。

【0026】(2)第1酸素イオンポンプ電極6b、酸素分圧検知電極(酸素基準電極)7a用：Pt粉末19.8g、ZrO₂粉末2.8g、Au粉末0.2g、適量の有機溶剤を、らいかい機(或いはポットミル)に入れ、4時間混合し、分散させ、これに有機バインダー2gを有機溶

(7)

11

剤20gに溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤5gを添加し、4時間混合して粘度150Pa・s程度のペーストを作製した。

【0027】(3) 絶縁コート、保護コート用： アルミナ粉末50gと適量の有機溶剤を、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、12時間混合し、溶解させ、さらに粘度調整剤20gを添加し、3時間混合して粘度100Pa・s程度のペーストを調整した。

【0028】(4) Pt入り多孔質用（リード線用）： アルミナ粉末10g、Pt粉末1.5g、有機バインダー2.5g、有機溶剤20gを、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、4時間混合し、さらに粘度調整剤を10gを添加し、4時間混合して粘度100Pa・s程度のペーストを調整した。

【0029】(5) 第1拡散孔用： 平均粒径2μm程度のアルミナ粉末10g、有機バインダー2g、有機溶剤20gを、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、混合し、分散させ、さらに粘度調整剤10gを添加し、4時間混合して粘度400pa・s程度のペーストを調整した。

【0030】(6) カーボンコート用： カーボン粉末4g、有機バインダー2g、有機溶剤40gを、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、混合し、分散させ、さらに粘度調整剤5gを添加し、4時間混合してペーストを作製した。なお、カーボンコートを印刷形成することにより、一例を挙げれば、第1酸素イオンポンプ電極6bと酸素基準電極7aとの接触が防止される。また、カーボンコートは第1測定室2及び第2測定室4を形成するために用いられる。カーボンは焼成途中で焼失するので、カーボンコート層は焼成体には存在しない。

【0031】〔ペレット体〕

(7) 第2拡散孔用： 平均粒径数μm程度のアルミナ粉末20g、有機バインダー8g、有機溶剤20gを、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、1時間混合し、造粒し、金型プレスにて約2t/cm²圧を加え直径1.3mm、厚さ0.8mmの円柱状のプレス成形体（グリーン状態）を作製した。このグリーン状態のプレス成形体を2、3層目のZrO₂グリーンシートの所定箇所に挿入し、圧着して一体化した後焼成することにより、センサ中に第2拡散孔3を形成する。

【0032】〔ZrO₂積層方法〕2、3層目圧着後、第2拡散孔3が貫通する部分（直径1.3mm）を打ち抜く。打ち抜き後、第2拡散孔3となるグリーン円柱状成形体を埋め込み、1～4層のZrO₂グリーンシートを加圧力：5kg/cm²、加圧時間：1分で圧着する。

【0033】〔脱バインダー及び焼成〕圧着した成形体を、400℃×2時間かけて脱バインダーし、1500℃×1時間焼成する。

【0034】〔使用例〕このように作製された図1に示

12

した構造を有するNO_xセンサを実機に適用して500時間の耐久試験を実施した。NO_x濃度検出装置の構成は図8に示したものと同様であり、NO_xセンサの取付位置は図7(a)に示したものと同様である。さらに、NO_xセンサを制御するコントローラは、後述のモデルガス評価装置を用いて設定されたNO_xセンサの検出出力（第2酸素ポンプ電流）のゲイン値（（標準NO_x濃度-0）/（発生電流量-オフセット））とオフセット値をそのメモリに格納している。特にオフセットについてはその酸素濃度依存性をキャンセルする目的で、酸素濃度0%から20.9%（21%）までの各酸素濃度に対応するオフセット値がメモリにそれぞれ格納されており、前記第1酸素ポンプ電流から求められる酸素濃度に基づいて所定のオフセット値が読み出されNO_xガス濃度算出に用いられるオフセット値が最適に設定される。

【0035】前記コントローラ及び前記NO_xセンサを2組用意して、それらのNO_xセンサの初期特性をモデルガス評価装置で測定し、分析計出力がNO_x濃度がゼロを示す際に、第2酸素ポンプ電流に基づくコントローラの検出出力がゼロとなるようにコントローラをそれぞれ調整した。次に、これらのNO_xセンサを排気量3000ccのガソリンエンジンの排気管にそれぞれ取り付けて、各々のコントローラでNO_xセンサを制御しながら図4に示すモードで500時間の耐久試験を行った

（図中回転数の後の数字は相対的なアクセル開度を示す）。一方のコントローラは、本発明の一実施例に係るガスセンサの使用を実行して、耐久モード中の燃料カット時にオフセット（ゼロ点）の校正を行った。他方のコントローラはゼロ点の校正を行わなかった。一方のコントローラによる校正方法は下記の通りである。

【0036】すなわち、図5を参照して、一方のコントローラは、ガソリンエンジンのECU（エンジンコントロールユニット）から出力された燃料カットの信号が入力した際に、第2酸素ポンプ電流に比例するコントローラの検出出力の値を、O₂=20.9%に対応するオフセット値（OF2）として記憶する。次に、メモリに格納されているO₂=20.9%に対応するオフセット値（OF1）を読み出し、OF1とOF2の差をとる。この“OF1-OF2”をメモリに格納されている各々の酸素濃度に対応するオフセット値OF[O₂]から引き、その値（OF[O₂]-（OF1-OF2））を、校正された新たなオフセット値OF[O₂]としてメモリに格納する。

【0037】図6に耐久試験の結果を示す。図6に示す耐久試験の結果を参照して、校正を実行した実施例に係るシステムによれば、500時間の耐久試験後でもコントローラのNO_x濃度検出出力はほとんど変化しなかった。これに対し、校正を実行しなかった比較例のシステムは、出力が約400ppm上昇した。

【0038】

50

(8)

13

【発明の効果】本発明によれば、内燃機関の運転条件のなかで被検出成分の濃度が推定可能あるいは既知の運転条件時に、ガスセンサの校正を実行することにより、耐久使用後のガスセンサの検出出力のシフトを相殺し、精度良く被検出成分の濃度検出ができる。本発明が適用されるガスセンサとしては、 NO_x センサの他にHCセンサ、COセンサでも良く、あるいは酸素濃度を測定可能なセンサでは、例えば燃料カット時には酸素濃度がゼロではなく、酸素濃度20.9%のガスが導入されるため、酸素濃度に関する感度の校正が可能となる。また、燃料カット時、空燃比がリッチ時に本発明の校正を実行10 できるため、校正をするための特別の運転条件を設定する必要がない。特に、本発明は NO_x センサに適用され、長期間に渡ってppmオーダの NO_x 濃度の正確な測定を可能とする（請求項4）。特に、 NO_x 吸蔵型触媒の下流に内燃機関から排出されるガス中の NO_x 濃度を検出する NO_x センサを取り付けた場合、吸蔵された NO_x を還元するために空燃比をリッチ雰囲気とするモードがあるが、このモードを利用して前記校正を実行することができると共に（請求項6）、前記 NO_x 吸蔵型20 触媒の劣化状態も検知することができる（請求項9）。また、請求項10の発明によれば、空燃比をリッチとすることができないディーゼルエンジンを用いたシステムの排気管内に配置される NO_x 選択還元型触媒の劣化状態も検知することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において使用した NO_x センサの構造を説明するための模式図である。

【図2】図2は、図1中の矢視A線で示す平面断面を説明するための図である。

【図3】図1に示した NO_x センサのレイアウトを説明するための図である。

14

【図4】図1に示した NO_x センサを用いて行った耐久試験モードを説明するための図である。

【図5】本発明の一実施例に係る NO_x センサの検出出力の校正方法を説明するための図である。

【図6】耐久試験の結果を説明するための図であり、図中四角のプロットが実施例、三角のプロットが比較例のデータを示す。

【図7】（a）及び（b）は、本発明の一実施の形態に係る NO_x センサを用いた排出ガス濃度検出装置を説明するための図であり、（a）はガソリンエンジン（特にリーンバーンエンジン）の排気ガス浄化システム、

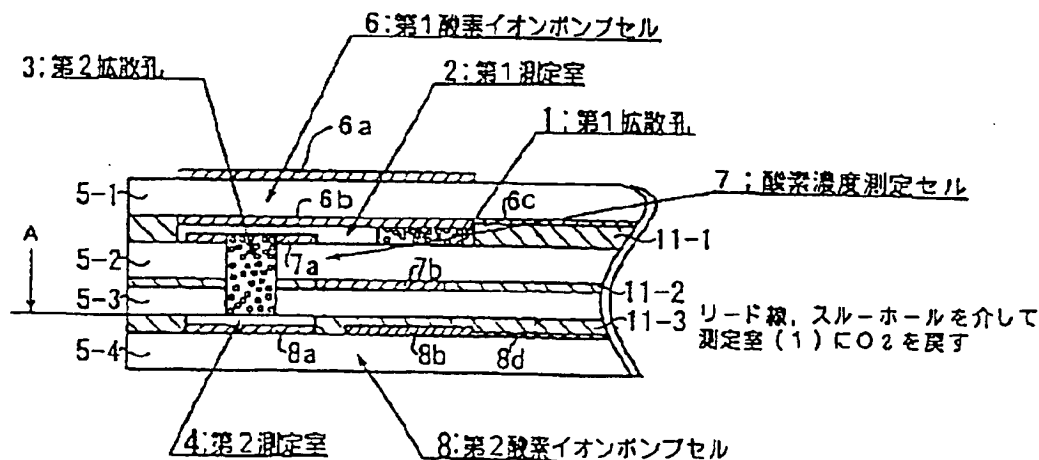
（b）はディーゼルエンジンの排気ガス浄化システムに適用された排出ガス濃度検出装置を説明するための図である。

【図8】本発明の一実施形態に係る NO_x センサを用いた排出ガス濃度検出システムを説明するための図である。

【符号の説明】

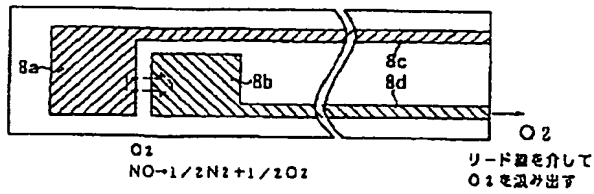
- 1：第1拡散孔（拡散抵抗部）
- 2：第1測定室（空隙部）
- 3：第2拡散孔（拡散抵抗部）
- 4：第2測定室（空隙部）
- 5-1, ..., 5-4：固体電解質層
- 6：第1酸素イオンポンプセル
- 6a, 6b：電極
- 6c：リード部
- 7：酸素濃度測定セル
- 7a, 7b：電極
- 8：第2酸素イオンポンプセル
- 8a, 8b：電極
- 8c, 8d：リード部
- 11-1, ..., 11-3：絶縁層

【図1】

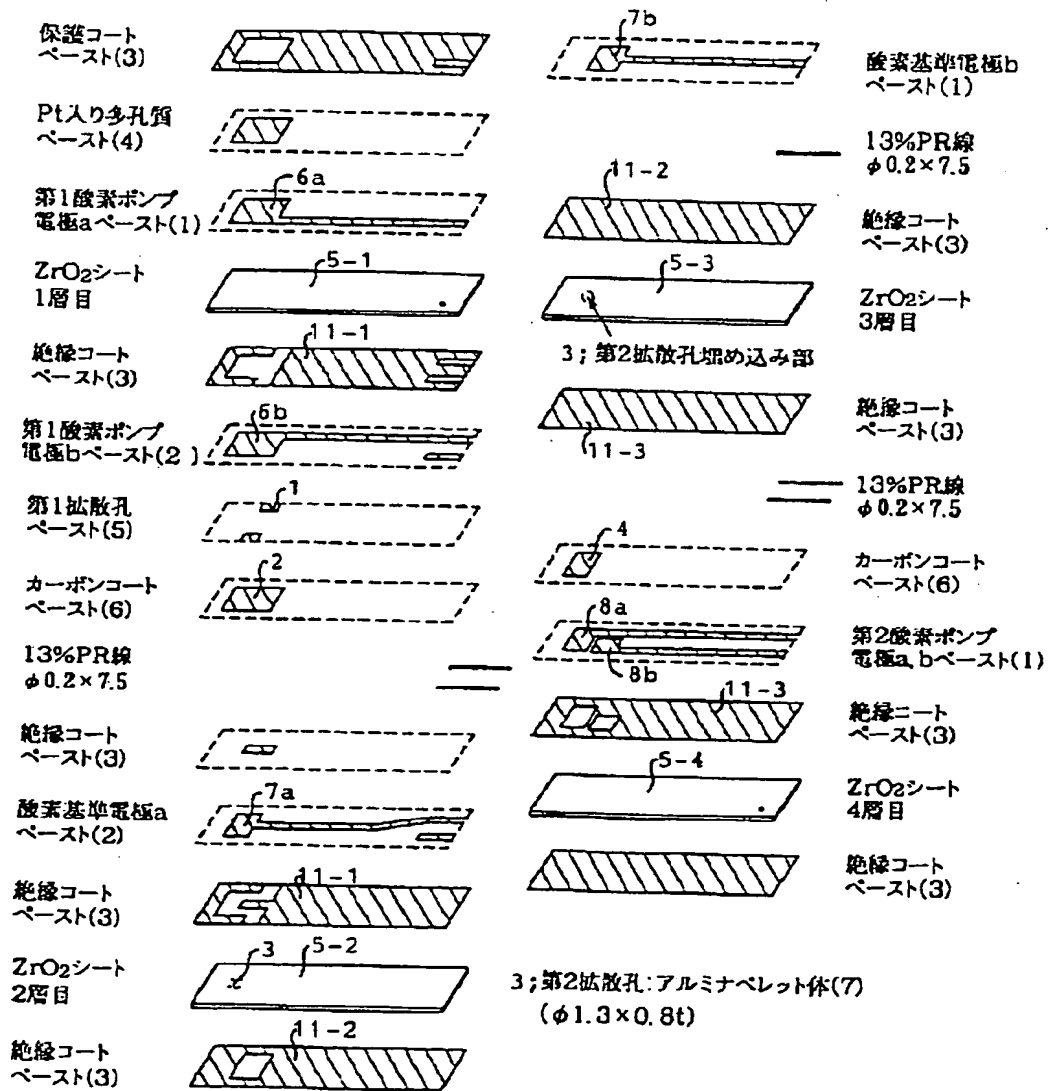


(9)

【図2】

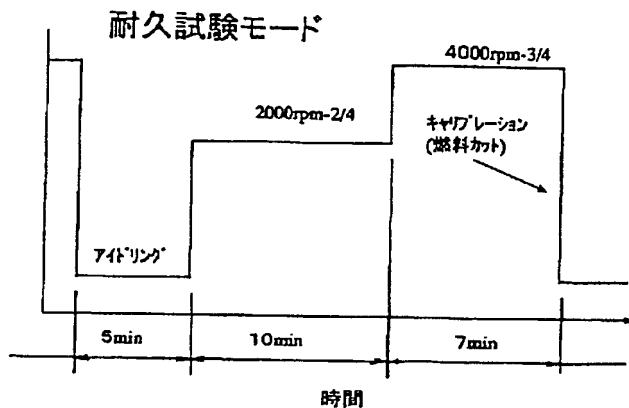


【図3】

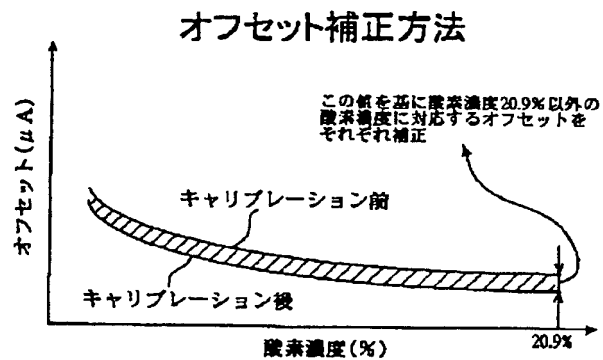


(10)

【図4】

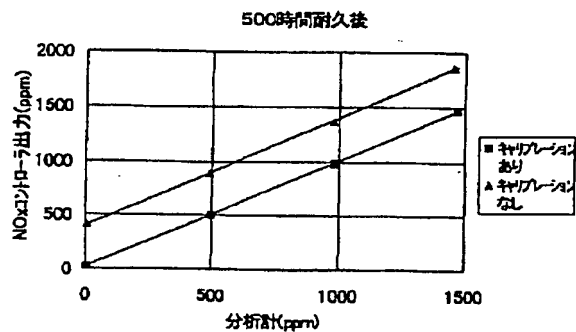


【図5】

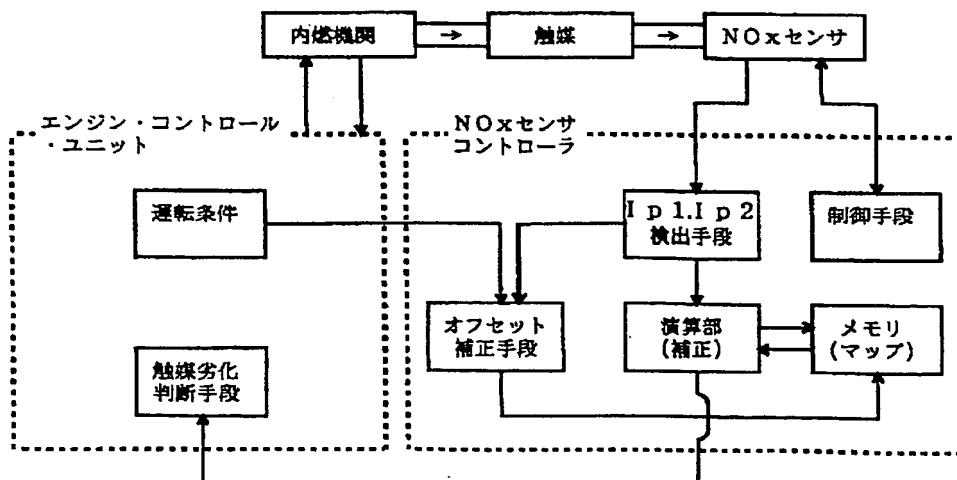


【図6】

耐久試験結果



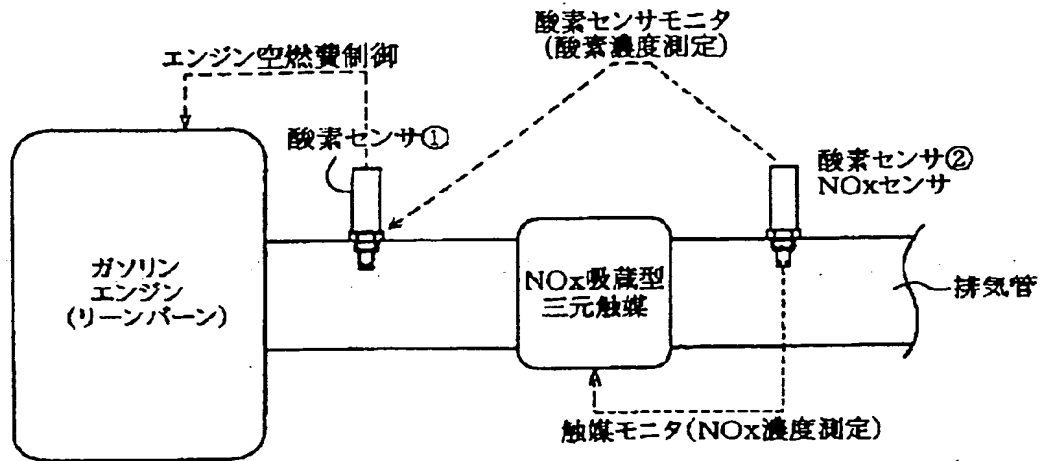
【図8】



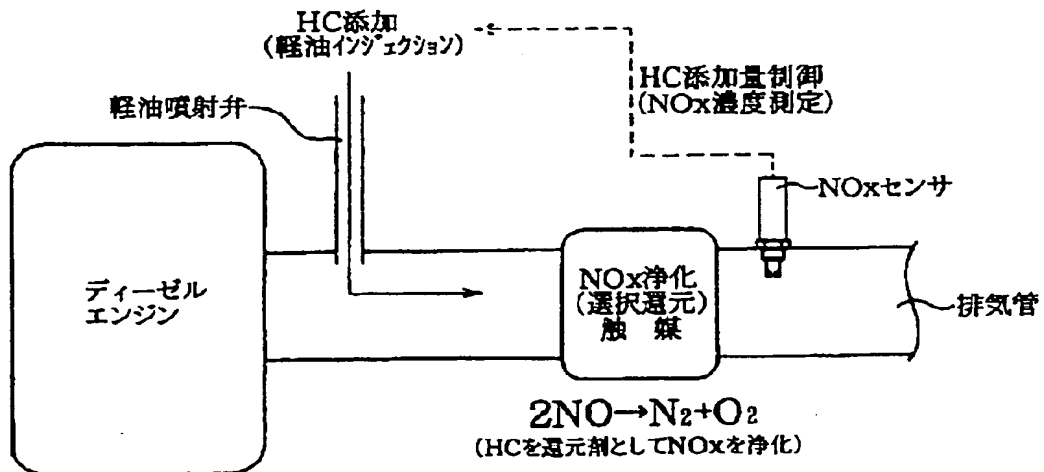
(11)

【図7】

(a)



(b)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)